

⑤ Int. Cl.
C 11 d

⑥ 日本分類
19 F 2
13(9) B 93

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告
昭48-20203

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和48年(1973)6月19日

発明の数 1

(全17頁)

1

2

⑩ 洗剤、漂白剤および清浄剤

⑪ 特 願 昭44-96764

⑫ 出 願 昭44(1969)12月2日

優先権主張 ⑬ 1968年12月2日 ⑭ ドイツ

国 ⑮ P 1 8 1 2 1 6 6.9

⑯ 1969年2月21日 ⑰ ドイツ

国 ⑱ P 1 9 0 8 7 2 8.6

⑲ 1969年3月27日 ⑳ ドイツ

国 ㉑ P 1 9 1 5 6 5 2.6

㉒ 1969年5月13日 ㉓ ドイツ

国 ㉔ P 1 9 2 4 3 0 0.6

㉕ 1969年7月2日 ㉖ ドイツ国

㉗ P 1 9 3 3 5 1 1.6

⑲ 発 明 者 アーヒム・ヴェルデハウゼン
ドイツ国モンハイム・カペレン・
ストラーセ7

同 マンフレート・ドール
ドイツ国デュッセルドルフ・ホル
トハウゼン・マルコニ・ストラー
セ39

同 ベーテル・クリングス
ドイツ国クレフェルト・デイルボ
ルン・ストラーセ39

⑳ 出 願 人 ヘンケル・ウント・コンパニー・
ゲゼルシャフト・ミット・ベシユ
レンクテル・ハフツング
ドイツ国デュッセルドルフ・ホル
トハウゼン・ヘンケル・ストラー
セ67

㉑ 代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデルホ
フ

発明の詳細な説明

洗剤および清浄剤、とくに活性酸素含有漂白剤 35
を含むものに、漂白剤の安定性を高め、もしくは
洗剤に含まれる光学的増白剤を酸化剤の作用から

保護するために、ニトリロトリ酢酸(NTA)、
エチレンジアミノテトラ酢酸(EDTA)または
ジエチレントリアミノペンタ酢酸(DTPA)の
ような錯化剤として作用するアミノポリカルボン
酸もしくはそのアルカリ金属塩を添加することは
公知である。しかしこれらの材料にはそれぞれの
欠点がある。NTAは光学的増白剤を酸化作用か
ら十分に保護できないし、EDTAとDTPAは
酸化剤に対し十分な耐性を備えず、不活性な化合
物に酸化される。上記化合物は洗剤の洗浄力を高
めるけれど、公知の無機ビルダー塩、とくにリン
酸塩ポリマーより劣る。

本発明の目的は酸化性物質に対する良好な耐性、
改善された洗浄力および光学的増白剤の有効な安
定性を特徴とする、錯化剤として作用する物質を
含有する洗剤、漂白剤、清浄剤を開発すること
である。

本発明の目的は固体分に対し、少なくとも1つ
の洗浄または漂白に作用する化合物50~99.9
重量%および少なくとも1つのN-アルキルカル
ボン酸-エチレンジアミンポリマー0.1~50重量
%を含み、このポリマーのポリエチレンジアミンに
含まれるアミノ基の少なくとも1つ、とくに50~
100%がプロピオン酸、コハク酸、メチレンコ
ハク酸、メチレングルタル酸およびトリカルバリ
ル酸の群からのカルボン酸によつてアルキル化さ
れ、かつその際ポリ- (N-プロピオン酸)-エ
チレンジアミンの平均分子量が500~200000、
ポリ- (N-コハク酸)-エチレンジアミンのそれ
が500~300000、ポリ- (N-トリカル
バリル酸)-エチレンジアミンのそれが430~
500000、ポリ- (N-メチレンコハク酸)-
エチレンジアミンとポリ- (N-メチレングルタ
ル酸)-エチレンジアミンのそれが500~

500000であることを特徴とする洗剤、漂白
剤および清浄剤である。

N-アルキルカルボン酸-エチレンジアミンポリ

3

マーは少なくとも1がI式:

(I) $-N-CH_2-CH_2-$ の反復単位に、残りの

|

X

単位がII式:

(II) $-N-CH_2-CH_2-$ に相当する(ここにX

|

Y

は $-CHR-CHR'-COOH$ を、

$-N-CH_2-CH_2-$

|

YはH, X

または $-N-CH_2-CH_2-$

|

Y

4

※ を表わし、RはHまたは $-COOH$ 、R'はH、 $-CH_2COOH$ または $-CH_2-CH_2-COOH$ を表わしている)ように構成されている。

ポリエチレンイミンにあるアミノ基はしたがって完全に、または1部アルキルカルボン酸基によつて置換されていてもよい。完全に置換されたポリエチレンイミンはI式による反復単位のみを含み、かつ線状構造である。アミノ基の1部のみ、すなわち少なくとも10%がアルキルカルボン酸基を支持するポリマーはI式およびII式の単位により構成されるコポリマーである。これらは適当な有枝鎖を含む。

※ 適当なポリマーもしくはI式に使用される残基RおよびR'は次表に総括的に示される:

R'	R''	X	ポリマーの名称
H	H	$-CH_2-CH_2-COOH$	ポリ-(N-プロピオン酸)-エチレンイミン
H	$-CH_2-COOH$	$-CH_2-\underset{\substack{ \\ COOH}}{CH}-CH_2-COOH$	ポリ-(N-メチレンコハク酸)-エチレンイミン
H	$-CH_2-CH_2-COOH$	$-CH_2-\underset{\substack{ \\ COOH}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{ \\ COOH}}{CH_2}$	ポリ-(N-メチレングルタル酸)-エチレンイミン
COOH	H	$-\underset{\substack{ \\ COOH}}{CH}-CH_2-COOH$	ポリ-(N-コハク酸)-エチレンイミン
COOH	$-CH_2COOH$	$-\underset{\substack{ \\ COOH}}{CH}-\underset{\substack{ \\ COOH}}{CH}-\underset{\substack{ \\ COOH}}{CH_2}$	ポリ-(N-トリカルバリル酸)-エチルイミン

アルキルカルボン酸-エチレンイミンポリマーは両性の性質を有する。それゆえこれは洗剤、漂白剤および清浄剤の塩基度もしくは酸性度に応じてアルカリ金属、とくにナトリウムおよびカリウムの塩として有機アンモニウム塩基の塩として、内錯塩としてまたは強酸の塩として存在することができる。

N-アルキルカルボン酸-エチレンイミンポリマーの製造はそれ自体公知の種々の方法により行

(Michael-Addition)の原理によりアルキル³⁵化される。オレフィン-不飽和カルボン酸誘導体の代りにハロゲンカルボン酸の誘導体も使用される。適当なカルボン酸誘導体およびそのエチレンイミンとの反応生成物の例は次表に総括される。線状構造ポリマー製造の場合最初エチレン⁴⁰イミンモノマーは窒素原子におけるエステル、アミドまたはニトリルのようなオレフィン-不飽和カルボン酸の誘導体によりミカエル付加

5

エチレンイミンとの反応に適するカルボン酸誘導体	エチレンイミン誘導体
(a) アクリル酸、 β -クロロプロピオン酸または β -ブロムプロピオン酸のエステル、アミドまたはニトリル	N- β -プロピオン酸誘導体
(b) イタコン酸のジエステル、ジアミドまたはジニトリル	N-メチレンコハク酸誘導体
(c) α -メチレングルタル酸のジエステル、ジアミドまたはジニトリル	N-メチレングルタル酸誘導体
(d) マレイン酸、フマル酸またはモノブロムコハク酸のジエステル、ジアミドまたはジニトリル	N-コハク酸誘導体
(e) シスまたはトランス形アコニット酸のトリエステル、トリアミドまたはトリニトリル	N-トリカルバリル酸誘導体

エチレンイミンのN-アルキルカルボン酸誘導体はジアルキルサルフェート、ベンゾールおよびトルオールスルホン酸アルキルエステルのようなルイス酸の存在下に重合が行われる。エステル、アミドまたはニトリル基のアルカリ水溶液によるけん化によつてN-アルキルカルボン酸-エチレンイミンポリマーのアルカリ金属塩が得られる。使用重合触媒の種類と量、重合温度および反応時間によつてN-アルキルカルボン酸-エチレンイミンポリマーの平均分子量を広範囲に変化することができる。一般にこの種の線状ポリマーの平均分子量は500~10000の間にある。

重合を置換されていないエチレンイミンの存在下に行えば、I式およびII式の単位により構成され、多少強く枝分れたコーポリマーが生ずる。この場合置換されたエチレンイミンと置換されていないエチレンイミンの比はポリマー内にあるアミノ基の少なくとも50%がアルキルカルボン酸によつて置換されているように扱われる。

N-アルキルカルボン酸-エチレンイミンポリマーの塩のもう1つの製法は300~150000の平均分子量を示しうる、あらかじめつくられたポリエチレンイミンから出発する。ポリエチレンイミンはアルカリ性水媒体中で前表の不飽和カルボン酸もしくはハロゲンカルボン酸の誘導体または塩、とくにアルカリ金属塩と反応させることが

6

できる。この場合もカルボン酸の量はあらかじめつくったポリエチレンイミン中に含まれるアミノ基の少なくとも50%が置換されているように扱われる。あらかじめつくられたポリエチレンイミンから製造した化合物は通常多少強く枝分れしている。その平均分子量はあらかじめつくられたポリエチレンイミンの重合度に関係する。

機能上、とくに洗剤、漂白剤および清浄剤に使用する場合、線状および有枝N-アルキルカルボン酸-エチレンイミンポリマーの間には原則的に何らの差異もない。

ポリマーの内錯塩は塩の水溶液から鉍酸による等イオン点における沈殿またはイオン交換器による処理によつて得られる。固体の形で内錯塩は無定形の物質であり、これは有機溶剤に、また大部分は水にも不溶性であるけれど、酸および塩基にはよく溶解する。遊離酸もしくは内錯塩からアンモニアまたは有機アンモニウム塩基、たとえばモノ、ジまたはトリエタノールアミン、モルホリン、またはN-メチルモルホリンによる中和によつて相応するアンモニウム塩を製造することができる。本発明による洗剤、漂白剤および清浄剤は種々のN-アルキルカルボン酸-エチレンイミンポリマーもしくはその塩の混合物を含んでもよい。

使用されるポリマー(N-アルキルカルボン酸)-エチレンイミンは次の平均分子量を示す：

ポリマー(N-メチレンコハク酸)-エチレンイミン	500~500000
ポリマー(N-メチレングルタル酸)-エチレンイミン	500~500000
ポリマー(N-コハク酸)-エチレンイミン	500~300000
ポリマー(N-トリカルバリル酸)-エチレンイミン	430~500000
ポリマー(N-プロピオン酸)-エチレンイミン	500~200000

本発明による洗剤その他は非イオン、陰イオンおよび両性イオンの洗浄活性物質、無機および有機ビルダー塩、酸素含有漂白剤および普通の洗浄および清浄剤成分のような清浄または漂白に作用する少なくとももう1つの化合物を含む。ポリマーもしくはその塩、とくにナトリウム塩はこれらの成分にその溶液の形またはあらかじめ乾燥した後固体形においても添加することができる。

非イオン表面活性の洗浄活性物質として第1にアルコール、脂肪酸およびアルキルフエノールのポリグリコールエーテル誘導体が考えられ、これらはグリコールエーテル基3~30個および炭化水素残基中に炭素原子8~20個を含む。とくにエチレングリコールエーテル基5~15個を有し、かつその炭化水素残基が炭素原子12~18個を有する直鎖の第1アルコールまたは炭素原子6~14個を有する直鎖のアルキル鎖を有するアルキルフエノールから誘導されるポリグリコールエーテル誘導体が適している。最後に挙げたポリエチレングリコールエーテルにプロピレンオキシド3~15モルを添加することにより、またはアセタールへの変換によりとくに発泡性の少ないことを特徴とする洗剤が得られる。

発泡性の小さい他の適当な非イオン洗浄原料はエチレングリコールエーテル基20~250個およびプロピレングリコールエーテル基10~100個を含む、ポリプロピレングリコール、エチレンジアミノポリプロピレングリコールおよび炭素原子1~10個をアルキル鎖に有するアルキルポリプロピレングリコールの水溶性ポリエチレンオキシド付加物である。上記化合物は通常プロピレングリコール単位あたりエチレングリコール1~5単位を含む。炭素原子10~20個を有する少なくとも1つの炭化水素残基を含み、場合によりエトオキシ化されていてもよいアミノキシドおよびスルホキシドの形の非イオン化合物も使用される。

洗浄および清浄剤はスルホネートまたはサルフェート形の洗浄原料を含むことができる。第1にたとえばn-ドデシルベンゾールスルホネートのようなアルキルベンゾールスルホネートが考えられ、さらにたとえば第1または第2脂肪族モノオレフィンのガス状3酸化イオウによるスルホン化および引続くアルカリ性または酸性加水分解によつて得られるオレフィンスルホネート、およびn-アルカンからスルホクロル化またはスルホキシド化および引続く加水分解もしくは中和により、またはオレフィンの重亜硫酸塩付加によつて得られるアルキルスルホネートがある。さらにα-スルホ脂肪酸エステル、第1および第2アルキルサルフェートおよびエトオキシ化またはプロポキシ化された高分子アルコールのサルフェートが適

している。場合により洗剤中に存在しうるこの部類の他の化合物はモノアルキルエーテルのアルカリ金属塩、もしくはグリセリンモノ硫酸エステルもしくは1,2-ジヒドロキシプロパンスルホン酸のモノ脂肪酸エステルのような、多価アルコールの高分子サルフェート化部分エーテルおよび部分エステルである。さらにエトオキシ化またはプロポキシ化された脂肪酸アミドおよびアルキルフエノール、および脂肪酸タウリドと脂肪酸イセチオネートがある。

他の適当な陰イオン洗浄原料は天然または合成脂肪酸のアルカリ金属セッケンたとえばやしの実、しゆろの実または牛脂脂肪酸のナトリウムセッケンである。両性イオン洗浄原料としてはアルキルベタインおよびとくにアルキルスルホベタイン、たとえば3-(N・N-ジメチル-N-アルキルアンモニウム)-プロパン-1-スルホネートおよび3-(N・N-ジメチル-N-アルキルアンモニウム)-2-ヒドロキシプロパン-1-スルホネートが適当である。

陰イオン洗浄原料はナトリウム、カリウムおよびアンモニウム塩の形において、またモノ、ジまたはトリエタノールアミンのような有機塩基の塩として存在することができる。上記洗浄活性の非イオン、陰イオンおよび両性イオン化合物が長鎖の脂肪族炭化水素残基を有する限り、この残基はとくに直鎖であり、かつ炭素原子8~22個を有さねばならない。芳香脂肪族炭化水素残基を有する化合物においてとくに直鎖のアルキル鎖は平均6~16個の炭素原子を含む。

さらに適当な混合成分は無機ビルダー塩とくにピロリン酸塩、トリリン酸塩、テトラリン酸塩、トリメタリン酸塩、テトラメタリン酸塩のような縮合リン酸塩および中性または酸性ナトリウム、カリウムまたはアンモニウム塩の形における高縮合リン酸塩である。とくにアルカリ金属のトリリン酸塩およびそのピロリン酸塩との混合物が使用される。縮合リン酸塩は完全に、または一部リン含有および窒素含有有機錯化剤によつて置き換えられていてもよい。これに対してはアミノポリホスホン酸、とくにアミノトリ- (メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ- (メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチレンジホ

9

10

スホン酸および上記ポリホスホン酸の高級同族体のアルカリ金属またはアンモニウム塩、さらにNTAおよびEDTAのような低分子アミノポリカルボン酸のアルカリ金属またはアンモニウム塩が挙げられる。他のビルダー塩として珪酸塩、とくに $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ の比が1:3.5~1:1になる珪酸ナトリウムが挙げられる。

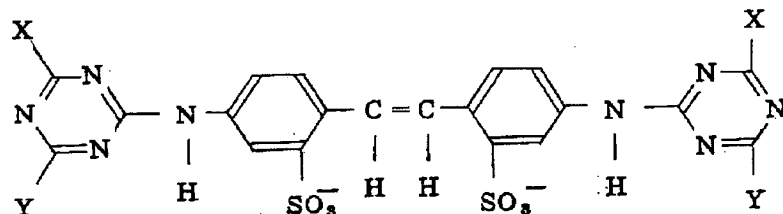
混合成分としてさらに硫酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムのような中性塩およびナトリウムまたはカリウムの重炭酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩および水酸化物のようなpH値制御物質さらに乳酸およびクエン酸のような酸が挙げられる。アルカリ金属の珪酸塩およびリン酸塩を含むアルカリ性に反応する物質の量は粗洗に使用される液のpH値9~12および仕上げ洗の場合6~9になるように調整されなければならない。

種々の表面活性洗浄原料もしくはビルダー塩の適当な組合せによつて多くの場合機能上昇、たとえば洗浄力の改善または発泡性の低下が達成される。この種の改善はたとえば陰イオン化合物と非

※イオンおよび(または)両性イオン化合物を互に組合せることにより、種々の非イオン化合物を互に組合せることにより、または炭化水素における炭素原子の数もしくは2重結合または有枝鎖の数と位置を異にする同形洗浄原料の混合によつても可能である。同様に無機および有機ビルダー塩の協力作用混合物を使用し、もしくは前記混合物と組物せることができる。

洗剤その他はそれぞれの使用目的に応じて過酸化水素、アルカリ金属過ホウ酸塩、アルカリ金属ペルオキシ炭酸塩、アルカリ金属過リン酸塩、尿素パーハイドレートおよびアルカリ金属過硫酸塩のような酸素放出漂白剤またはアルカリ金属次亜塩素酸塩、塩素置換されたリン酸3ナトリウムおよび塩素置換されたシアヌール酸もしくはそのアルカリ塩のような活性塩素含有化合物を含むことができる。パーオキシ化合物は漂白活性剤および珪酸マグネシウムのような安定剤との混合によつて使用することができる。

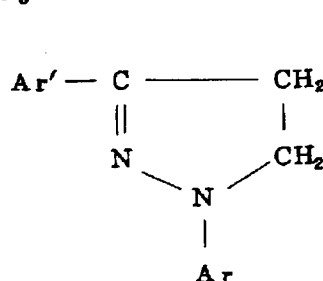
セルロース繊維に適した光学的増白剤は式：



[XおよびYは NH_2 , $\text{NH}-\text{CH}_3$, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、モルホリノ、ジメチルモルホリノ、 $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, OCH_3 , Clを表わし、その際XおよびYは同じでも異なつていてもよい。]により表わされるジ

アミノスチルベンジスルホン酸形のものである。とくにXがアニリノおよびYがジエタノールアミノまたはモルホリノ基を表わす化合物が適している。

ポリアミド繊維の光学的増白剤として次式：



で表わされるジアリルピラゾリンの形のものが適当である。

式中ArおよびAr'はヒドロキシ、アルコキシ、ヒドロキシアルキル、アミノ、アルキルアミノ、アシルアミノ、カルボキシル、スルホン酸およびスルホンアミド基またはハロゲン原子のような他の置換分を取りうるフェニル、ジフェニルまたはナフチルのようなアリル残基を表わす。とくにAr残基がp-スルホンアミドフェニル基および

11

A_r'残基がp-クロロフェニル基である1・3-ジアリルピラゾリン誘導体を使用される。そのほかになお他種の繊維の増白に適当な白色トナー、たとえばナフトトリアゾルスチルベンスルホネート、エチレンビス-ベンズイミダゾール、エチレンビス-ベンゾオキサゾール、チオフェンビス-ベンゾオキサゾール、ジアルキルアミノクマリンおよびシアノアントラセンの形のものが存在してもよい。これらの増白剤もしくはその混合物は洗剤その他の中に0.01~1.5重量%、

とくに0.1~1重量%の量で含まれる。
他の適当な混合成分は灰色化防止剤、たとえばナトリウムセルロースグリコレート、および遊離カルボキシル基を含む合成ポリマーの水溶性アルカリ金属塩である。これに対してはトリおよびテトラカルボン酸と2価のアルコールもしくはジアミンよりなるポリエステルもしくはポリアミド、さらにアクリル、メタクリル、マレイン、フマル、イタコン、シトラコンおよびアコニツト酸のポリマーおよび上記不飽和カルボン酸のコポリマーもしくはそれらのオレフィンとのコポリマーが挙げられる。

ドラム洗浄機に使用を目的とする洗剤は公知の発泡抑制剤たとえば飽和脂肪酸またはその炭素原子20~24を有するアルカリ金属セッケン、もしくはシアヌールクロリド1モルの脂肪酸族の直鎖、有枝または環状の第1モノアミン2~3モルとの反応により、またはメラミンのプロポキシル化もしくはブトキシル化によつて得られるトリアジン誘導体を含むのが有利である。

本発明による洗剤その他の汚れを溶解する性質をさらに改善するためこの洗剤はなおプロテアーゼ、リパーゼおよびアミラーゼの部類よりなる酵素を含むことができる。酵素は動物性または植物性の、たとえば消化酵素または酵母から得られる、ペプシン、パンクレアチン、トリプシン、パバイン、カタラーゼおよびジアスターゼでよい。とくに枯草桿菌(*Bacillus subtilis*)およびストربتマイシンをつくる放線菌(*Streptomyces griseus*)のような細菌株またはかびから得られる酵素の活性成分が使用され、これらはアルカリパーオキシ化合物および陰イオン洗浄活性物質に対し比較的耐性があり、また45~70℃の温度でもほとんど不活性化されない。

12

洗浄および清浄剤は液体、ペーストまたは固体、たとえば粉末状、細粒状または塊状形を呈することができる。液体調製剤はとくにエタノール、i-プロパノールのような水と混合しうる溶剤およびベンゾール、トルオール、キシロールまたはエチレンベンゾールスルホン酸のアルカリ金属塩のような溶解助剤を含むことができる。発泡性を高めるためおよび皮膚融和性を改善するため場合に

より脂肪酸モノおよびジエタノールアミドのようなアルキローラミドを添加できる。さらに染料および香料の混合物、殺菌剤、活性剤およびたとえば尿素のようなてん料を含むことができる。
本発明による洗剤の製造は普通の方法で混合、粒化または噴霧乾燥によつて行われる。酵素を使用する限り、これを非イオン洗浄原料および場合に

により香料と混合し、または結晶水含有塩たとえば芒硝の融液に分散し、次にこの前混合物をその他の粉末成分とつしよにすることが推奨される。これによつて酵素はその他の粉末粒子によつてセメント結合されるので、混合物はダスト発生もしくは混合分離の傾向がなくなる。
洗剤、漂白剤および清浄剤のN-アルキルカルボン酸-エチレンイミンポリマーもしくはその塩の含有量は使用範囲に応じて0.1~50、とくに0.2~25重量%である。100%までの残りは前記洗浄および漂白に作用する物質、もしくは場合に

により付加的に使用される清浄作用を改善するビルダー塩であり、その際その定性および定量的組成は洗剤の個々の使用目的により広く変化する。

これは工業上とくに重要な洗剤および清浄剤の場合次の処方に相当する(指示値は重量%) :

陰イオン、非イオンおよび両性イオン洗浄活性物質の部類から少なくとも1つの化合物1~40%、

少なくとも1つの清浄増強もしくは錯化剤として作用する非表面活性のビルダー塩10~80%、

パーオキシ化合物、とくに結晶水含有または無水の過ホウ酸ナトリウム、およびその安定剤および活性剤との混合物10~50%、

その他助剤および添加剤0.1~20%。

洗浄活性物質はスルホネートおよび(もしくは、または)サルフェート形の化合物100%まで、とくに5~70%、ポリグリコールエーテル形の非イオン化合物100%まで、とくに5~40%

13

およびセツケン100%まで、とくに10~50%よりなりうる。ビルダー塩はアルカリ金属トリリン酸塩およびそのアルカリ金属ピロリン酸塩との混合物100%まで、とくに25~95%、ポリスルホン酸、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミノテトラ酢酸の部類からの錯化剤のアルカリ金属塩100%まで、とくに5~50%およびアルカリ金属珪酸塩、アルカリ金属炭酸塩およびアルカリ金属ホウ酸塩の部類から少なくとも1つの化合物100%まで、とくに5~75%により構成される。

その他の助剤および添加剤には光学的増白剤とともにとくに本発明による洗剤その他に5%まで、とくに0.2~3%の量で存在しうる発泡抑制剤、さらに5%まで、とくに0.2~3%存在しうる酵素およびその割合が5%まで、とくに0.2~3%になりうる灰色化防止剤が挙げられる。

とくにポリー(N-トリカルバリル酸)-エチレンイミンは有機溶剤またはヒドロトロピー化合物の使用を必要とせず、透明洗剤水溶液をつくるのに適している。この種のヒドロトロピー物質および水と混合しうる溶剤は公知のようにまったく清浄性を有しない。その使用が清浄能力向上に関係なく液体生成物の製造を高価にするので、全部の成分が清浄の性質を示すような液体生成物がとくに関心をもたれる。

透明な貯蔵性ある液体濃縮物は実質上ポリー(N-トリカルバリル酸)-エチレンイミンのアルカリ金属塩5~40、とくに15~30重量%、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機アンモニウム塩の形における炭素原子8~24個を有する第1および(または)第2オレフィンスルホネート3~30、とくに5~15重量%および水50~92重量%よりなる。上記成分とともにこの種洗剤その他は水によく溶ける他の陰イオンもしくは非イオン洗浄活性物質10重量%まで、とくに5重量%以下を含むことができる。この例はアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩および α -スルホ脂肪酸アルキルエステル、とくにスルホン化された飽和 C_8 ~ C_{20} 脂肪酸のメチル、エチル、プロピルまたはブチルエステル、さらに炭素原子8~20個有する親水性炭化水素残基を含む、アルコール、アルキルフエノール、アミン、脂肪酸および脂肪酸アミドのグリコールエーテル基1~

14

10個を有するサルフェート化されたエトオキシ化生成物、および親水性炭化水素残基中に存在する炭素原子の数とグリコールエーテル基の数の比が平均2:1~1:2になる相当するサルフェート化されていないポリグリコールエーテル誘導体である。

さらに前記表面活性の洗浄活性物質、縮合リン酸塩およびパーオキシ化合物とともに無水の物質の量をベースとして平均分子量500~200000のポリー(N- β -プロピオン酸)-エチレンイミンもしくはその塩0.1~50重量%、およびビス-(トリアジニル)-4,4'-ジアミノスチルベンスルホン酸誘導体および1,4-ジアリルピラゾリン誘導体の部類から少なくとも1つの光学的増白剤0.01~1.5重量%を含む洗剤が重要である。プロピオン酸誘導体は重金属イオンを選択的に錯化し、それによつて光学的増白剤を酸化に対して有効に保護するけれど、他の公知錯化剤と異なりアルカリ土類金属イオンを結合する能力がないので有利である。このような性質はとくに特殊な場合、たとえば排水が魚の多い河川に放出されるような場合に希望される。排水によつて河や湖に到達するN-プロピオン酸-エチレンイミンポリマーは水のカルシウムイオン量を減少させず、したがって魚の生長に悪影響を与えない。

ポリー(N-アルキルカルボン酸)-アルキレンイミンおよびその塩は本発明による洗剤に高い洗浄、清浄能力および汚れを運ぶ高い能力を与える。これらはパーオキシ化合物の有効な安定剤であり、公知錯化剤よりパーオキシ化合物に対する作用が著しく小さい。それゆえこれらはたとえば過酸化水素を含む漂白液体洗剤および既製の漂白剤の安定化に適している。この種の材料の製造は現在までパーオキシ化合物の貯蔵性が悪いため困難であつた。新化合物はさらに酸素と反応し易い洗剤成分、とくに光学的増白剤および酵素を酸化分解から有効に保護する。これらは多数の公知酸化抑制剤と異なり洗剤その他の漂白作用を低下させない。この物質は生物的によく分解され、かつ洗剤中に必然的に存在するホスフェートポリマーと完全にまたは1部代りうるので、ホスフェートイオンを排水中に与えることが少なく、河および湖の藻の生長を促進しない利点がある。

例

15

以下に実際に立証された処方の数例を示す。

A. 発泡性の弱い粉末状洗浄:

アルキルベンゾールスルホネート、オレフィンスルホネートおよび α -アルカンスルホネートの部類からスルホネート洗浄原料 3~15% 5

エチレングリコールエーテル基5~10個を有するアルキルポリグリコールエーテル(C_{12} ~ C_{18} アルキル)またはアルキルフエノールポリグリコールエーテル(C_8 ~ C_{14} アルキル) 0.5~5% 10

C_{12} ~ C_{18} セツケン 0~5%

トリアルキルメラミンおよび炭素原子20~24個を有する飽和脂肪酸もしくはそのアルカリ金属セツケンの部類から発泡抑制剤 0.2~5% 15

ピロもしくはトリポリリン酸塩の部類から縮合アルカリ金属リン酸塩 10~50%

ポリ-(N-アルキルカルボン酸)-エチレンイミンもしくはそのアルカリ金属塩 0.1~25% 20

珪酸ナトリウム 1~5%

過ホウ酸ナトリウム4水和物 10~35%

酵素 0~5% 25

ジアミノステルベンジスルホン酸もしくはジアリルピラゾリン誘導体の部類から少なくとも1つの光学的増白剤 0.05~1%

アルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩および塩化物の部類から1つの無機塩 0.1~30% 30

珪酸マグネシウム 0~4%

ナトリウムセルロースグリコレート 0.5~3% 35

B. 粉末状発泡性仕上げ洗剤:

スルホネート洗浄原料 1~30%

アルキルポリグリコールエーテルサルファート(C_8 ~ C_{18} アルキル、エチレングリコールエーテル基1~5個) 0.5~10% 40

16

エチレングリコールエーテル基5~12個を有するアルキルポリグリコールエーテル(C_{10} ~ C_{18} アルキル)またはアルキルフエノールポリグリコールエーテル(C_8 ~ C_{12} アルキル) 0~20%

ポリ-(N-アルキルカルボン酸)-エチレンイミンもしくはそのアルカリ金属塩 0.2~25%

脂肪酸エタノールアミドまたはジエタノールアミド 0~5%

ナトリウムトリポリリン酸塩 0~20%

ジアリルピラゾリン誘導体およびそのポリエステル増白剤との混合物の部類から1つの増白剤 0~1%

硫酸ナトリウム 3~70%

C. 液体洗剤:

スルホネート洗浄原料 0.5~10%

アルキルポリグリコールエーテルサルファート(C_8 ~ C_{18} アルキル、エチレングリコールエーテル基1~5個) 0~10%

ポリ-(N-アルキルカルボン酸)-エチレンイミンもしくはそのアルカリ金属塩 0.2~25%

脂肪酸アミド-グリコールエーテル縮合物(C_{10} ~ C_{18} アルキル、エチレングリコールエーテル基1~10個)、 0.1~5%

ベンゾール、トルオールまたはキシロールスルホン酸のアルカリ金属塩の部類から溶解助剤 1~10%

中性または酸性カリウムピロリン酸塩 0~30%

C_2 ~ C_8 アルコールおよびエーテルアルコールの部類から有機溶剤 0~10%

ジアミノステルベンジスルホン酸およびジアリルピラゾリン誘導体の部類から光学的増白剤 0~1%

過酸化水素 0~5%

水、香料、染料、貯蔵剤 残部

D. 含浸および前洗浄剤:

スルホネート洗浄原料 0.5~5%

17

アルキルポリグリコールエーテル ($C_{12} \sim C_{18}$ アルキル) およびアルキルフェノールポリグリコールエーテル ($C_8 \sim C_{12}$ アルキル) の部類からの化合物

0 ~ 3 %

ポリ- (N-アルキルカルボン酸) -エチレンイミンもしくはそのアルカリ金属塩

0.1 ~ 1.0 %

ソーダ

1.0 ~ 5.0 %

水ガラス

1 ~ 5 %

珪酸マグネシウム

0 ~ 5 %

酵素

0 ~ 5 %

E. 自動皿洗機洗剤:

エチレングリコールエーテル基 5 ~ 30 個およびプロピレングリコールエーテル基 5 ~ 30 個およびエトキシ化されたポリプロピレングリコールを有するアルキルポリグリコールエーテル ($C_{12} \sim C_{18}$ アルキル)、アルキルフェノールポリグリコールエーテル ($C_8 \sim C_{14}$ アルキル) の部類からの化合物

0.1 ~ 3 %

ポリ- (N-アルキルカルボン酸) -エチレンイミンもしくはそのアルカリ金属塩

0.2 ~ 2.5 %

トリリン酸 5 ナトリウム

4.5 ~ 9.0 %

珪酸ナトリウム ($Na_2O : SiO_2 = 1 : 1 \sim 1 : 3$)

1 ~ 4.0 %

カリウムジクロロイソシアヌレート

0 ~ 5 %

発泡抑制剤

0 ~ 2 %

F. 液体すすぎおよび清浄剤:

スルホネート洗浄原料

5 ~ 3.0 %

アルキルポリグリコールエーテルサルフェート ($C_8 \sim C_{18}$ アルキル、エチレングリコールエーテル基 1 ~ 5 個)

2 ~ 1.5 %

ポリ- (N-アルキルカルボン酸) -エチレンイミン

0.2 ~ 1.0 %

$C_2 \sim C_3$ アルコールおよびエーテルアルコールの部類から有機溶剤

0 ~ 2.0 %

トルオールスルホネート、キシロールスルホネートおよび尿素のような溶解助剤

1 ~ 1.0 %

水、香料、染料、貯蔵剤

残部

18

G. 漂白剤:

ポリ- (N-アルキルカルボン酸) -エチレンイミンもしくはそのアルカリ金属塩

0.2 ~ 2.5 %

パーオキシ化合物

1.0 ~ 9.5 %

アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、珪酸塩およびリン酸塩の部類からアルカリ性に反応する化合物

0 ~ 5.0 %

漂白活性剤

0 ~ 5.0 %

陰イオンおよび(または)非イオン洗浄活性物質

0 ~ 5 %

腐蝕抑制剤、光学的増白剤、中性塩、珪酸マグネシウムのようなその他成分

0 ~ 1.0 %

H. アルカリクレンザー:

ポリ- (N-アルキルカルボン酸) -エチレンイミンもしくはそのアルカリ塩

0.1 ~ 2.5 %

珪酸ナトリウム ($Na_2O : SiO_2 = 1 : 1 \sim 1 : 3$)

0.5 ~ 5.0 %

水酸化ナトリウム

0.5 ~ 8.0 %

リン酸 3 ナトリウム

0 ~ 4.0 %

縮合アルカリ金属リン酸塩

0 ~ 4.0 %

ソーダ

0 ~ 4.0 %

ヒドロキシエタンジホスホネート

0 ~ 1.0 %

陰イオンおよび(または)非イオン洗浄活性物質

0 ~ 5 %

I. クリーナー:

陰イオンおよび(または)非イオン洗浄原料

1 ~ 1.0 %

ポリ- (N-アルキルカルボン酸) -エチレンイミン

0.1 ~ 5 %

研磨剤

8.0 ~ 9.5 %

アルカリ金属ポリリン酸塩、アルカリ金属珪酸塩、アルカリ金属ホウ酸塩、およびアルカリ金属炭酸塩の部類から清浄塩

0 ~ 1.0 %

アルカリジクロロイソシアヌレート

0 ~ 1.0 %

例 1 ~ 1.1

19

陰イオン洗浄原料(Na- α -ナードデシルベンゾールスルホネート)1重量部およびビルダー塩2重量部を含む洗剤の洗浄作用を互に比較した。これらの洗剤によつてカーボンブラック、酸化鉄および油脂で温染した綿織物を研究室の洗浄機で洗浄した。その際洗浄液を15分間で20℃から90℃に加熱し、さらに15分間90℃に保つた。洗剤濃度は3g/l、水の硬度は16°dH、織物材料と洗液の重量比は1:12であつた。次に水で4回すすぎ、織物材料を遠心脱水、乾燥した。光度計で測定した白度の%(汚れた織物の白度0%、もとの織物の白度100%)は洗剤組成とともに次表に示される。

N-コハク酸エチレンイミンポリマー製造のためさしあたりマレイン酸ジブチルエステルおよびアジリジンを1:2のモル比でナトリウムメチレート1モル%の存在下に24時間30~40℃に加熱し、反応生成物からN-(コハク酸-ジブチルエステル)-アジリジンを分別蒸留(0.4mmHgにおける沸点122℃)により分離した。ジエチルサルファート1モル%を添加の後モノマーを不活性ガス雰囲気中で5~10時間40℃を超えない温度において重合させた。メタノールに溶解したポリマーに当量のカセイソーダ水溶液を添加し、溶液を80~85℃に加熱して、メタノールを留去した。繰返し水を添加して5時間の加熱後けん化が終了し、次にポリマーのナトリウム塩を噴霧乾燥により分離した。

N-トリカルバリル酸エチレンイミンポリマーの製造のためさしあたりアコニット酸ジブチルエステルおよびアジリジンを1:1のモル比でナトリウムメチレート1モル%の存在下に24時間30~40℃に加熱した。ジエチルサルファート1モル%の添加後、得られたN-(トリカルバリル酸トリブチルエステル)-アジリジンを不活性ガス雰囲気中で5~10時間40℃を超えない温度において重合させ、次にメタノールに溶解したポリマーに当量の20%カセイソーダ水溶液を添加し、溶液を80~85℃に加熱してメタノールを留去した。繰返し水を添加して5時間の加熱後けん化が終了し、次にポリマーのナトリウム塩を噴霧乾燥によつて分離した。

例4~8のポリマー製造のためイタコン酸ジメチルエステルもしくは α -メチレングルタル酸エ

20

ステルをエチレンイミンと1:1のモル比でナトリウムメチレート1モル%の存在下に24時間20~30℃に加熱した。ジエチルサルファート1モル%を段階的に添加してエチレンイミン誘導体モノマーを不活性ガス雰囲気中で5~48時間50℃を超えない温度において重合させた。メタノールに溶解したポリマーに当量の20%カセイソーダ水溶液を添加し、溶液を80~85℃に加熱してメタノールを留去した。繰返し水を添加して、メチレンコハク酸誘導体の5時間の加熱後もしくはメチレングルタル酸誘導体の15時間の加熱後、けん化は終了し、次にポリマーのナトリウム塩を噴霧乾燥によつて分離した。コーポリマー製造のためN-メチレンコハク酸エチレンイミンもしくはN-メチレングルタル酸エチレンイミン各50モル%をN-酢酸エチレンイミン50モル%とジエチルサルファート1モル%の存在下に重合させ、エステルポリマーを前記の方法でけん化した。

例	錯化剤(ナトリウム塩)	分子量	白度%
1	ポリ-(N-コハク酸)-エチレンイミン	1230	78.4
2		1720	78.5
3		5000	79.0
4	ポリ-(N-メチレンコハク酸)-エチレンイミン	730	76.6
5		1500	76.7
6		2070	78.4
7	ポリ-(N-メチレングルタル酸)-エチレンイミン	1220	78.9
8		3050	79.6
9	ポリ-(N-トリカルバリル酸)-エチレンイミン	1430	79.7
10		2040	79.9
11		3500	80.2
-	トリリン酸5ナトリウム	-	77.8
-	Na-エチレンジアミノトアラセテート	-	75.4

例 12~22

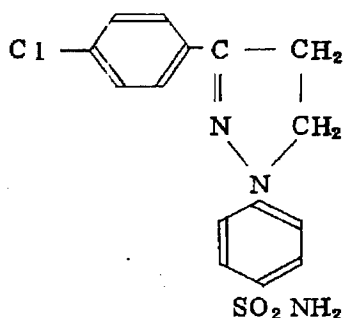
21

次の組成の洗剤を使用した（指示値は重量％）：

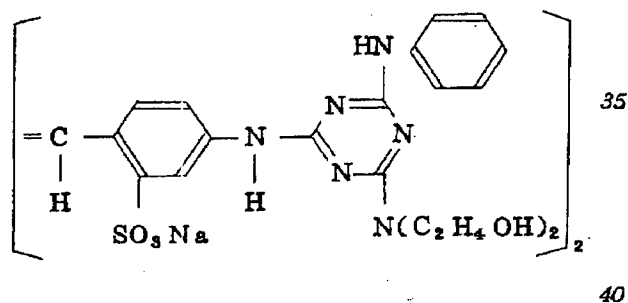
Na-n-ドデシルベンゾスルホネート	8 %
脂肪酸 C ₁₂ ~ C ₂₂ のナトリウムセッケン	5 %
オレイルアルコールグリコールエーテル（エチレングリコール基 10 個）	3 %
ペンタナトリウムトリホスフェート	40 %
珪酸ナトリウム (Na ₂ O · 3.3 SiO ₂)	5 %
珪酸マグネシウム	2 %
ナトリウムセルローズグリコレート	1 %
過ホウ酸ナトリウム 4 水和物	25 %
水	8 %
ピラズロン形の増白剤	0.8 %
ジアミノスチルベン形の増白剤	0.2 %

増白剤は次式の構造であつた：

ピラズリン形



ジアミノスチルベン形



22

この材料に次表に示されるポリ-（N-アルキルカルボン酸）-エチレンイミンのナトリウム塩をそのつと2%、および比較実験のため Na-ニトリロトリアセテート（NTA）もしくは Na-エチレンジアミノテトラアセテート（EDTA）2%を添加した。

これらの材料によつてポリアミド繊維（商標ベルロン）の織物を研究室の洗浄機で洗つた。その際洗液を15分間に20℃から60℃に加熱し、さらに15分間この温度に保持した。洗剤濃度は5g/l、織物材料と洗液の重量比は1:30であつた。使用した水は硬度16°dHで、リットルあたり10⁻⁵モルの銅イオン量を示した。4回すすいで乾燥した洗浄物の白度は光度計により測定した。結果は次表に総括して示される。この表は本発明により使用される化合物の優秀性を示している。

例12~16に使用されたN-（β-プロピオン酸）-エチレンイミンポリマーはアジリジンのアクリル酸メチルエステルとの反応、ジメチルサルフェート1重量%の存在下の重合およびポリマーのカセイソーダ水溶液によるけん化によつて得られた。

23

24

例	ポ リ マ ー	分 子 量	白 度	
			1回洗い	5回洗い
12	ポリ-(N-β-プロピオン酸)-エチレンイミン	1050	103	112
13		2400	104	112
14		5000	105	114
15		8300	105	115
16		14000	106	114
17	ポリ-(N-コハク酸)-エチレンイミン	1720	107	115
18		5000	108	115
19	ポリ-(N-メチレンコハク酸)-エチレンイミン	1500	107	115
20	ポリ-(N-メチレングルタル酸)-エチレンイミン	3050	108	115
21	ポリ-(N-トリカルバリル酸)-エチレンイミン	2040	109	117
22		3500	110	116
—	NTA	—	100	104
—	EDTA	—	103	110

例 23~25

茶で汚染した綿織物および未漂白いらくさの織物試料を例12~22に使用された洗剤を使用し、25℃で30分洗った。洗剤濃度は5g/l、織物材料と洗液の重量比は1:10、水道水の硬度は16°dHであつた。3回すすいで乾燥した織物試料の光度計により測定した反射値は次表に示される。—2重量%の添加のもとに90℃の温度において※

例	添 加 剤	分 子 量	反 射 %	
			綿	いらくさ
23	Na-ポリ-(N-メチレンコハク酸)-エチレンイミン	1500	85.9	77.1
24	Na-ポリ-(N-メチレングルタル酸)-エチレンイミン	3050	86.0	77.3
25	ポリ-(N-トリカルバリル酸)-エチレンイミン	2040	87.9	78.6
—	エチレンジアミノテトラアセテート	—	85.7	75.8
—	ニトリロトリアセテート	—	86.4	76.8

例 26

過ホウ酸ナトリウム154gおよび分子量5000のポリ-(N-コハク酸)-エチレンイミンのナトリウム塩124gよりなる漂白剤から過ホウ酸ナトリウム0.62g/lを含む水溶液を調製し、稀釈カセイソーダ液の添加によつてpH

値を10に調節した。この溶液の90℃および100℃における活性酸素量の減少を30分ごとにヨード滴定法により測定した。比較のため同量の公知過ホウ酸安定剤による測定を行つた。結果は次表に示される。表は本発明のポリマー剤の優秀性を示している。

25

26

安 定 剤	温 度	活 性 酸 素 %				
		30	60	90	120	150分後
ポリー(N-コハク酸)ーエチレンイミン	90℃	75	60	48	33	25
	100℃	70	48	26	13	8
エチレンジアミノテトラアセテート	90℃	52	26	10	3	—
	100℃	28	0	—	—	—
ジエチレントリアミノペンタアセテート	90℃	40	15	5	2	—
	100℃	10	0	—	—	—
添加剤なし	90℃	35	18	8	4	—
	100℃	30	18	6	3	—

例 27

過ホウ酸ナトリウム1モル(154g)および分子量2040のポリー(N-トリカルバリル酸)ーエチレンイミンの1モノマー単位(217g)よりなる漂白剤から過ホウ酸ナトリウム0.62g/ℓを含む溶液を調製し、稀釈カセイソーダの添加によつてpH値を10に調節した。同様にカセイソーダ液でpH値を10に調節したもう1つの漂白液はリットルあたり過酸化水素4ミリモル※

※(0.136g)および錯化剤4ミリモル(0.87g)を含んでいた。これらの溶液の100℃における活性酸素量の減少を30分ごとにヨーン滴定により測定した。比較のため同じモル量の公知過ホウ酸安定剤(エチレンジアミノテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸)による測定が行なわれた。結果は次表に示される。表は本発明による薬品の酸化剤に対する著しい耐性を示している。

安定剤およびパーオキシ化合物	活 性 酸 素 %				
	30	60	90	120	150分後
ポリー(N-トリカルバリル酸)ーエチレンイミン					
NaBO ₃	93	89	86	83	80
H ₂ O ₂	96	92	89	86	84
エチレンジアミノテトラアセテート					
NaBO ₃	28	2	—	—	—
H ₂ O ₂	25	3	—	—	—
ニトリロトリアセテート					
NaBO ₃	68	47	28	18	11
H ₂ O ₂	67	46	26	18	12
添加剤なし					
NaBO ₃	30	18	6	3	—
H ₂ O ₂	60	31	16	7	4

27

例 28および29

過ホウ酸ナトリウム1モル(154g)およびポリー(N-メチレンコハク酸)-エチレンイミン(173g)もしくはポリー(N-メチレングルタル酸)-エチレンイミン(187g)1モル単位よりなる漂白剤から過ホウ酸ナトリウム0.62g/gを含む溶液を調製し、稀釈カセイソーダ液の添加によつてpH値を10に調節した。同様にカセイソーダ液でpH値を10に調節したもう1つの漂白液はリットルあたり過酸化水素4×10

28

※ミリモル(0.136g)およびメチレンコハク酸もしくはメチレングルタル酸誘導体4ミリモル(0.69gもしくは0.75g)を含んでいた。これらの溶液の100℃における活性酸素の減少を30分ごとにヨー素滴定により測定した。比較のため同じモル量のエチレンジアミノテトラ酢酸による測定が行われた。結果は次表に示される。表は本発明による薬品の酸化剤に対する高い耐性を示している。

安定剤およびパーオキシ化合物	活 性 酸 素 %				
	30	60	90	120	150分後
ポリー(N-メチレンコハク酸)-エチレンイミン(分子量1500)					
NaBO ₃	70	40	28	15	10
H ₂ O ₂	78	54	32	19	12
ポリー(N-メチレングルタル酸)-エチレンイミン(分子量3050)					
NaBO ₃	54	30	20	10	5
H ₂ O ₂	58	33	24	12	6
エチレンジアミノテトラアセテート					
NaBO ₃	28	2	—	—	—
H ₂ O ₂	25	3	—	—	—

例 30~32

有枝ポリー(N-コハク酸)-エチレンイミン30製造のため平均分子量5000, 25000および70000のポリエチレンイミンの20%水溶液をそのつど100%のN-アルキル化に必要な化学量論量の80%のマレイン酸とともに80~90℃に加熱し、その際カセイソーダ液の添加によりpH値を10~11に調節した。反応生成物を熱噴霧乾燥により分離した。遊離酸に対しポリマーは平均分子量16000, 80000および220000を示した。

化合物は例12~22に使用された洗剤に、そこに示されたアミノカルボン酸線状ポリマーの代りに2重量%の量で添加され、次に織物試料を同じ方法で洗つて試験した。試料の白度は次表に示すとおりである。

例	ポリマーの分子量	白 度	
		1回洗い	5回洗い
30	16000	106	113
31	80000	107	114
32	220000	107	115

例 33~35

有枝ポリー(N-メチレンコハク酸)-エチレンイミンの製造のため平均分子量5000, 25000および70000のポリエチレンイミンの20%水溶液をそのつど100%のN-アルキル化に必要な化学量論量の80%のイタコン酸とともに80~90℃に加熱し、その際カセイソーダ液の添加によつてpH値を10~11に調節

29

した。反応生成物を熱噴霧乾燥により分離した。遊離酸に対しポリマーは平均分子量17000, 85000および240000を示した。

化合物を例12~22に使用された洗剤に、そこに示されるアミノカルボン酸線状ポリマーの代りに2重量%の量で添加し、次にポリアミド織物の試料を同じ方法で洗って試験した。試料の白度は次表に示すとおりである。

例	ポリマーの分子量	白 度	
		1回洗い	5回洗い
33	17000	109	115
34	85000	110	116
35	240000	109	115

例 36~38

これらの例には有枝ポリマー(N-トリカルバリル酸)-エチレンイミンのナトリウム塩が使用された。遊離酸に対しポリマーは平均分子量20000, 100000および280000を示した。

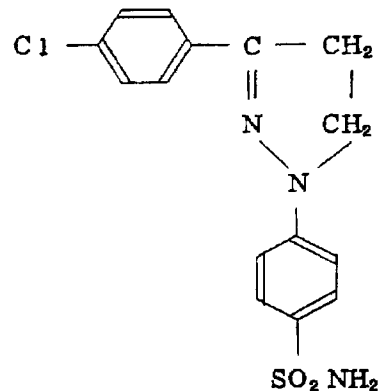
化合物を例12~22に使用された洗剤に、そこに示されるアミノカルボン酸線状ポリマーの代りに2重量%の量で添加し、次いでポリアミド織物の試料を同様の方法で洗って試験した。試料の白度は次表に示される。

例	ポリマーの平均分子量	ベルガー(Berger)による白度	
		1回洗い	5回洗い
36	20000	109	115
37	100000	110	116
38	280000	109	115

例 39~45

下記の混合物を線状 α -オレフィンスルホネートの使用のもとに製造した。スルホネートはナトリウム塩として使用された。ポリマー(N-トリカルバリル酸)-エチレンイミンのナトリウム塩にはPTEの略号を使用した。指示分子量はこのPTEのナトリウム塩の形でない遊離のものに対する値である。光学的増白剤は次式:

30



によるピラゾリン化合物であつた。指示%は重量%である。

例 39

オレフィンスルホネート(鎖長 C_{15} ~ C_{18})	10	%
PTE(分子量2040)	20	%
水	残	部

例 40

オレフィンスルホネート(鎖長 C_{12} ~ C_{16})	10	%
PTE(分子量3500)	20	%
光学的増白剤	0.12	%
水	残	部

例 41

オレフィンスルホネート(鎖長 C_{15} ~ C_{18})	15	%
PTE(分子量1430)	15	%
光学的増白剤	0.1	%
水	残	部

例 42

オレフィンスルホネート(鎖長 C_{15} ~ C_{18})	5	%
PTE(分子量2040)	30	%
水	残	部

例 43

オレフィンスルホネート(鎖長 C_{14} ~ C_{17})	7.5	%
α -スルホステアリン脂肪酸メチルエステル塩	2.5	%

31

PTE(分子量2040)	20	%
光学的増白剤	0.1	%
水	残	部
例 44		
オレフィンスルホネート(鎖長C ₁₅ ~C ₁₈)	7.5	%
第2アルカンスルホネート(けん化されたスルホコロ化生成物、鎖長C ₁₄ ~C ₁₇)	2.5	%
PTE(分子量2040)	20	%
光学的増白剤	0.1	%
水	残	部
例 45		
オレフィンスルホネート(鎖長C ₁₅ ~C ₁₇)	9	%
オレイルアルコールポリグリコールエーテル(エチレングリコールエーテル基10個)	1	%
PTE(分子量2040)	20	%
光学的増白剤	0.1	%
水	残	部

溶液を数週間室温で貯蔵し、混濁もしくは混合分離は起らなかった。α-オレフィンスルホネートを他の公知洗浄原料、たとえばグリコールエーテル基各8個を有するn-ドデシルベンゾールスルホネート、エトオキシ化されたノニルフェノールもしくはエトオキシ化されたオレイルアルコール、ラウリルサルフェート、ラウリルジグリコールエーテルサルフェート、α-スルホステアリン酸メチルエステルまたは第2アルカンスルホネートによつて置き換え、その際スルホネートとサルフェートをナトリウム塩として使用すれば、1日以内に溶液の混濁と混合分離が起つた。同じマイナスの結果がPTEを他の錯化剤として作用する化合物、たとえばナトリウム-ニトリロトリアセテート、Na-エチレンジアミノテトラセテート、トリリン酸5カリウムまたはピロリン酸4カリウムによつて置き換えた場合に得られた。

次の一連の実験において綿、ポリエステルおよびポリアミド繊維を皮脂およびカーボンブラックで汚染した繊維試料を洗い、その際16°dHの水

32

道水を使用した。洗液の洗浄温度までの加熱および洗浄操作の時間はそれぞれ15分であつた。綿の場合洗浄温度は90℃、繊維材料と洗液の重量比は1:12、合成繊維の場合これらの値は605℃および1:30であつた。30℃の水による4回のすすぎの後乾燥繊維の白度を光度計により測定した。汚染試料の純酸化マグネシウム(=100%)に対する反射値は綿44.1%、ポリエステル39.6%およびポリアミドで36.3%であつた。光学的増白剤の影響を避けるため増白剤を含まない洗剤混合物を使用した。

比較のため溶解助剤を使用して製造された次の組成の市販の液体仕上げ洗剤を同じ実験条件のもとに試験した。

ナトリウム-ラウリルジエチレングリコールエーテルサルフェート	14	%
ナトリウム-n-ドデシルベンゾールスルホネート	10	%
ナトリウム-トルオールスルホネート	1.5	%
トリリン酸5ナトリウム	2	%
水	残	部

結果は次表に示すとおりである。結果は本発明の洗剤は綿、ポリエステルおよびポリアミドの繊維物に対し同程度に有効であり、比較洗剤はそのつと上配繊維織物の1~2の場合のみ満足に洗浄できることを示している。

例による 洗浄	濃 度 g/l	pH 値	反 射 %		
			綿	ポリエ ステル	ポリア ミド
39	5	10.7	76.4	57.4	78.1
	7	10.9	76.8	59.5	77.3
42	5	10.9	76.9	58.1	72.5
	7	11.2	76.7	61.8	72.5
比較	5	—	72.7	59.0	72.5
	7	—	73.1	57.5	72.5

⑥特許請求の範囲

1 固体分に対し、少なくとも1つの洗浄または漂白に作用する化合物50~99.9重量%および少なくとも1つのN-アルキルカルボン酸-エチレンイミンポリマーの塩0.1~50重量%を含み、

33

このポリマーのポリエチレンイミンに含まれるアミノ基の少なくとも1/5、とくに50~100%がプロピオン酸、コハク酸、メチレンコハク酸、メチレングルタル酸およびトリカルバリル酸の群からのカルボン酸によつてアルキル化され、かつその際ポリ-(N-プロピヘン酸)-エチレンイミンの平均分子量が500~200000、ポリ-(N-コハク酸)-エチレンイミンのそれが

34

500~300000、ポリ-(N-トリカルバリル酸)-エチレンイミンのそれが430~500000、ポリ-(N-メチレンコハク酸)-エチレンイミンおよびポリ-(N-メチレングルタル酸)-エチレンイミンのそれが500~500000であることを特徴とする洗剤、漂白剤および清浄剤。